

离子注入技术在山东蓝宝石优化处理中的应用

程佑法¹, 王继扬², 田亮光¹, 张怀金², 李建军¹

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014; 2. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要:本文报道了用离子(Be^{2+} 和 Ti^{4+})注入技术优化处理山东蓝宝石的工作。对处理前后样品一系列测试和实验的结果表明:(1)样品经过离子注入处理后,表面光泽明显增强,表面光洁度保持良好;(2)山东蓝宝石注入 Be^{2+} 后,颜色较处理前更深,说明 Be^{2+} 虽然不是致色离子,但可对蓝宝石颜色产生明显的影响;(3)注入 Ti^{4+} 后,山东蓝宝石的颜色变浅变艳了。进一步证明了山东蓝宝石的颜色深是由于 Fe^{2+} 浓度高,同时 Ti^{4+} 浓度相对太低所致,对今后山东蓝宝石乃至其它宝石的优化处理提供了新的思路和方法。

关键词:离子注入;山东蓝宝石;优化处理

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1000-985X(2009)06-1472-05

Application of Ion Implantation Technique for Treating Shandong Sapphire

CHENG You-fa¹, WANG Ji-yang², TIAN Liang-guang¹, ZHANG Huai-jin², LI Jian-jun¹

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China;

2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 19 January 2009, accepted 8 September 2009)

Abstract: The paper reports the technique using ion implantation (Be^{2+} and Ti^{4+}) technique in the Shandong sapphire treatment. Some testing and research had been done before and after the implantation. The results show that: (1) As ion was implanted in, the luster turned obviously brighter. While surface of the samples kept smooth as well as before; (2) As Be^{2+} was implanted in Shandong sapphire, the color turned obviously heavier, though Be^{2+} was not color-causing element, it could affect the color; (3) As Ti^{4+} was implanted in, the color of Shandong sapphire turned fade and brighter, which indicated that the dark color was because of high proportion of Fe^{2+} while low proportion of Ti^{4+} . It is a new method of optimization and treatment in Shandong sapphire and other gems.

Key words: ion implantation; Shandong sapphire; optimization and treatment

1 引言

离子注入引起材料表面成分和结构的变化以及原子环境和电子组态等微观状态的扰动,由此导致材料各种物理、化学或机械性能的变化^[1],是近年来国际上蓬勃发展和广泛应用的一种材料表面改性高新技术。

收稿日期:2009-01-19;修订日期:2009-09-08

作者简介:程佑法(1972-),男,山东省人,硕士,高级工程师。E-mail:sdcyf2002@yahoo.com.cn

其基本原理是:用离子注入机把要求掺杂的离子加速成具有足够能量的载能束注入固体材料的表面层。离子注入的主要优点有:(1)材料表面不容易玷污。离子注入是一个非热平衡过程,理论上可以将任何可产生相应离子的任何元素注入不同材料;(2)注入离子的数量、种类和能量可控,重复性好;(3)可形成两层或两层以上的多层结构,与基体结合牢固^[2]。虽然离子注入技术在许多技术领域中取得了令人瞩目的成就,但这一技术在珠宝行业的应用还少有报道。本文采用离子注入技术,选择 Be^{2+} 和 Ti^{4+} 为注入离子,以山东蓝宝石作注入对象,以研究对蓝宝石优化处理的效果。

2 实验过程与分析

2.1 铍离子注入

近年来,采用热处理在蓝宝石中扩散 Be^{2+} 的优化技术时有报道,但未有采用离子注入技术的工作。本文选取山东蓝宝石中具有代表性的样品为研究对象,选择 Be^{2+} 离子进行注入实验。

2.1.1 样品和实验条件

首先选取了两个不同的蓝宝石样品,一件垂直于 c 轴切片(2#样品),外观上生长色带清晰;一件与 c 轴斜交(4#样品),色带不清晰,且有部分区域呈现为黄色调。参照蓝宝石戒面的通常厚度,首先将样品磨成 1.5 mm 的薄片,表面抛光。然后采用 LC-4 型高能离子注入装置,在 300 KeV 条件下,以金属铍作靶源,注入时间 6.5 h,离子剂量强度为 1.6×10^{16} ions/cm²。为便于比较,实验时将样品分别遮挡住一半。样品经过铍离子注入处理后外观特征如图 1 所示。

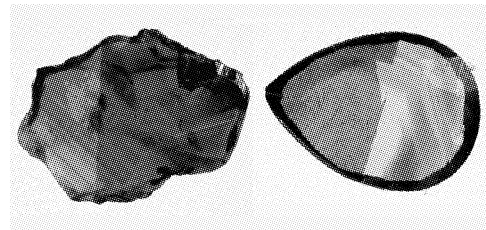


图 1 经过 Be^{2+} 注入处理前后的山东蓝宝石
Fig. 1 Shandong sapphire of Be^{2+} implanted and untreated (a) sample 2; (b) sample 4

2.1.2 实验测试结果

采用美国热电公司的 Quanx 型 X 荧光能谱仪对注入 Be^{2+} 后的样品进行了 EDXRF 测试,仪器分辨率为 133 eV,样品仓抽真空。虽然铍元素为轻元素, Be^{2+} 不能由这一方法直接测出,但发现样品经过铍处理后,其原来的元素成份的含量多数较实验前减少了。分析其原因,是由于表面 Be^{2+} 富集后,相当于增加了一层滤膜,导致了其它元素荧光强度减少所致。如图 2 所示。

为了解该处理对颜色的影响,对样品进行了红外吸收光谱和紫外-可见吸收光谱测试。红外光谱采用美国热电公司的 Nexus 型红外光谱仪,利用透射方法测得,结果如图 3 所示,蓝宝石在注入 Be^{2+} 后红外光谱特征吸收峰没有明显变化,但整体的吸收强度较注入前均明显增强。

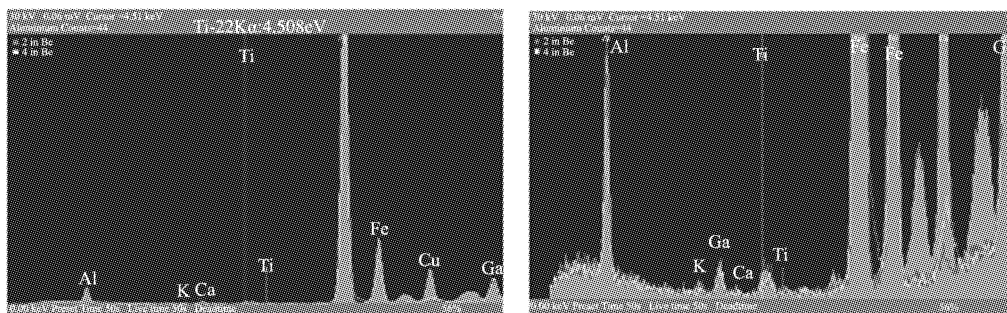


图 2 经 Be^{2+} 注入蓝宝石的 EDXRF 测试图(基底为注入处理前的测试结果)

Fig. 2 EDXRF of Be implanted sapphire (the floor is the EDXRF untreated) (a) normal scale; (b) Y axis blown up

紫外-可见吸收光谱的测试是用澳大利亚 GBC 公司生产的 Cintra 牌 A20 型紫外-可见分光光度计,测量带宽为 2 nm,速度为 250 nm/min。结果见图 4 和 5。

铍离子注入后,在 377,384 和 450 nm 处的特征吸收峰没有明显变化,但整体吸收强度明显增强。这与样品的外观颜色明显较处理前变深一致,说明在蓝宝石中, Be^{2+} 的存在对宝石颜色有一定的作用,增加了蓝宝石对长波可见光的普遍吸收,这与外观上宝石表面灰度增加的现象相符,如图 6 所示。

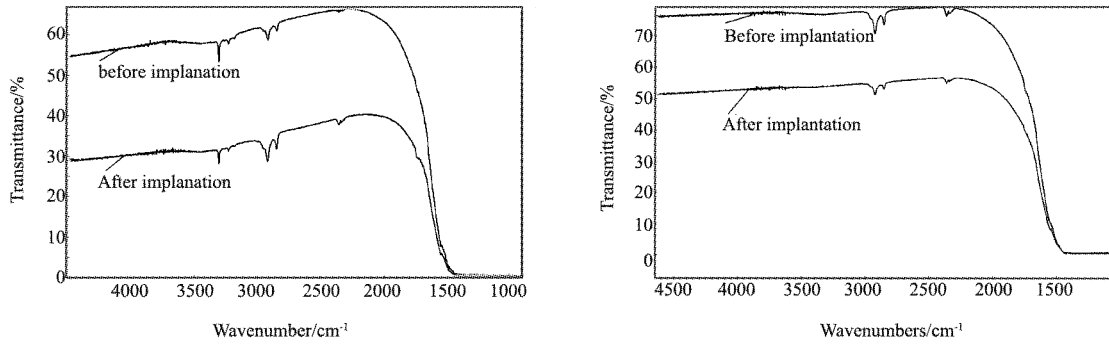


图 3 Be^{2+} 注入前后的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra before and after Be implantation (a) spectrum of sample 2; (b) spectrum of sample 4

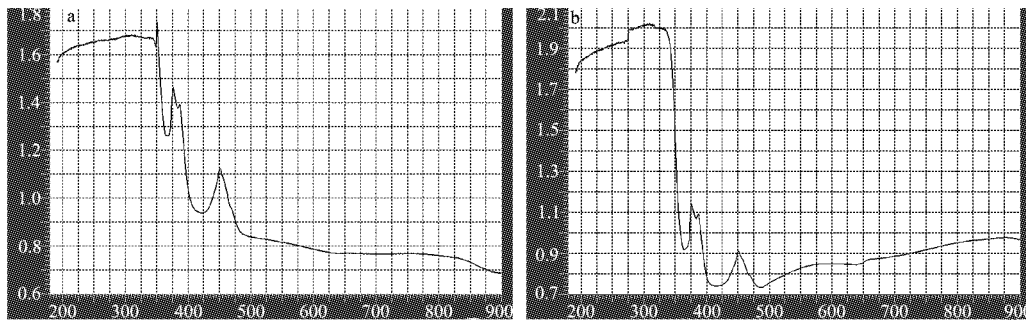


图 4 2#样品 Be^{2+} 注入前后的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 4 UV spectra before and after Be implantation of sample 2 (a) treated (X/Y):nm/%; (b) untreated (X/Y):nm/%

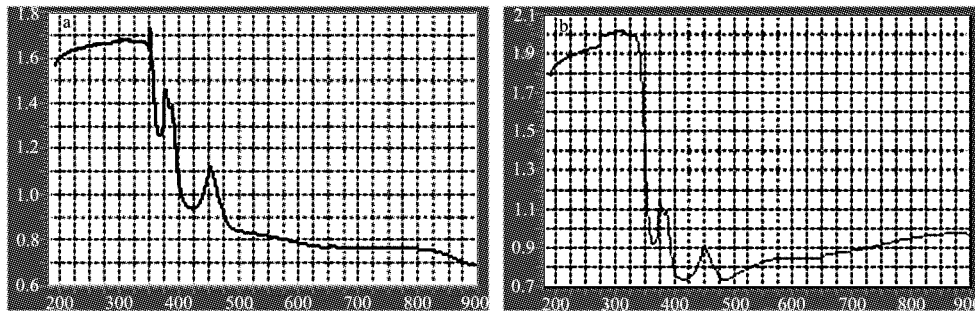


图 5 4#样品 Be^{2+} 注入前后的紫外可见吸收光谱图

Fig. 5 UV spectra before and after Be implantation of sample 4 (a) untreated (X/Y):nm/%; (b) treated (X/Y):nm/%

2.2 钛离子注入

人们普遍认为山东蓝宝石的蓝色调是铁和钛共同作用导致的^[4]。为进一步了解这点,我们又选择钛离子注入山东蓝宝石,观察效果。

2.2.1 样品和实验条件

同样选取了两个样品,一件垂直于 c 轴切片(1#样品);一件与 c 轴斜交(3#样品),部分区域为黄色调。将样品磨成 1.5mm 的薄片,表面抛光。采用金属蒸汽真空弧离子源(MEVVA)。实验条件:电压:45 KV;电

流:1mA;剂量: 5×10^6 ion;束流面积直径:120 mm;计数 1900。

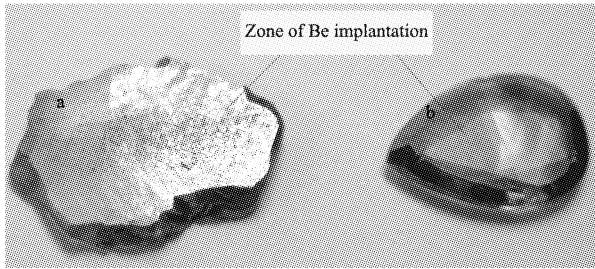


图6 Be²⁺注入后的蓝宝石表面特征(2#和4#样品)

Fig. 6 The exterior character of Be implanted sapphire (sample 2 & 4) (a) sample 2; (b) sample 4

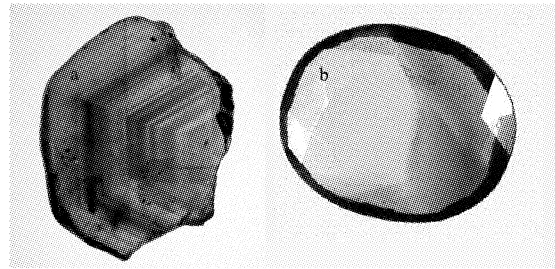


图7 钛离子注入后山东蓝宝石(右侧为处理区域)

Fig. 7 Shangdong sapphires of Ti treated (a) :sample 1; (b) sample 3

经钛离子注入后的样品如图7所示。较注入前蓝色变浅变鲜艳了,说明钛离子进入蓝宝石后,其中的Fe与Ti离子间的电荷转移增加了,这与蓝宝石颜色呈色机理相一致。

2.2.2 实验测试结果

对注入钛后的样品进行了EDXRF测试分析,实验显示钛元素含量明显增加。如图8所示。

同样对此样品进行了红外吸收光谱和紫外-可见吸收光谱的测试,结果见图9。

红外光谱显示,1#样品注入Ti⁴⁺后特征吸收峰没有明显变化,但对红外光的整体吸收明显减弱,与样品处理后透明度明显增强一致。分析原因:原样品Ti离子整体浓度相对Fe偏低,注入Ti后,二者比例相对平衡,有利于离子价位转换致色,透明度增加,颜色变艳。3#样品注入钛离子后整体对红外光的吸收反而增强。这与样品处理后透明度相对减弱、颜色变艳变强一致。分析原因:原样品中颜色近无色,Fe、Ti离子浓度都较低,Ti更低。注入Ti后,离子转换致色增强,透明度降低,颜色变艳。

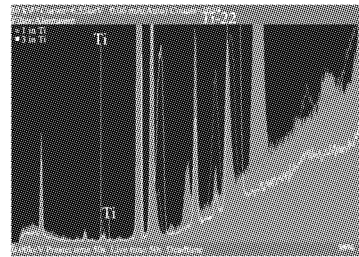


图8 经钛注入处理蓝宝石的EDXRF测试图

Fig. 8 EDXRF of Ti implanted sapphire (the floor is the EDXRF untreated)

图中出现的2360 cm⁻¹为CO₂的吸收峰,为背景扣除不彻底或太过所致。从1#和3#样品可见,山东蓝宝石中Ti离子浓度普遍偏低,Fe离子浓度不均。Fe离子浓度越高颜色越深越暗。紫外-可见吸收光谱的测试结果如图10、11所示,结果表明:在350 nm以后的可见光区域吸收强度明显减弱,蓝宝石的透明度增加,灰度减弱,说明蓝宝石的灰度与Fe离子的相对浓度有关。

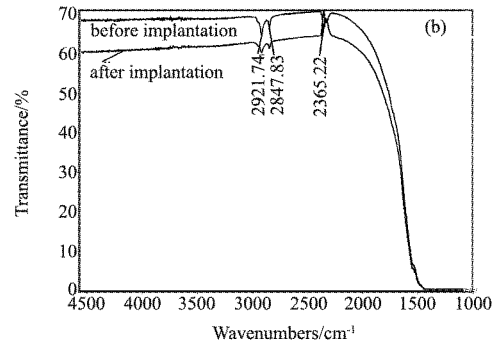
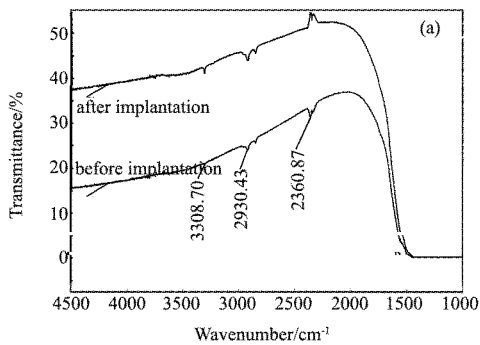


图9 钛离子注入前后的红外光谱图

Fig. 9 FTIR spectra before and after Ti implantations (a) spectrum of sample 1; (b) spectrum of sample 3

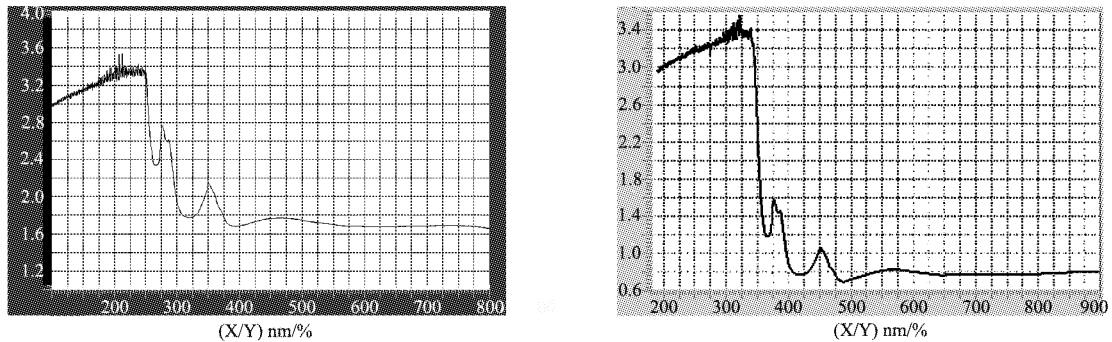


图10 1#样品钛离子注入前后的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 10 UV spectra before and after implantation of samlpe 1 (a) treated (X/Y):nm/%;(b) untreated (X/Y):nm/%

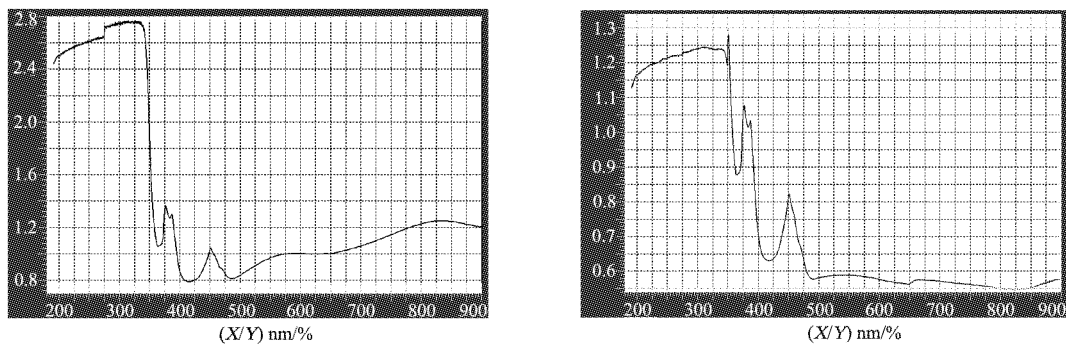


图11 3#样品钛离子注入前后的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 11 UV spectra before and after implantation of samlpe 3(a) treated (X/Y):nm/%;(b) untreated (X/Y):nm/%

3 结 论

综上所述,离子注入技术为宝石的优化处理开辟一个全新的领域。对今后山东蓝宝石及其它宝石的优化处理提供了一种新的方法,为宝石的颜色形成机理提供了新的思路。结论如下:

(1) 样品经过离子注入处理后,表面光泽明显增强,表面光洁度很好,几乎没有任何变化;

(2) 山东蓝宝石注入 Be^{2+} 后,颜色较以前变得更深了,说明 Be^{2+} 虽然不属于致色离子,但可对其颜色产生明显的影响;

(3) 注入 Ti^{4+} 后,山东蓝宝石的颜色变浅变艳了。进一步证明了山东蓝宝石的颜色深是由于 Fe^{2+} 离子浓度高,同时 Ti^{4+} 浓度相对太低所致^[5]。

参 考 文 献

- [1] 王贻华,胡正琼,等. 离子注入与分析基础[M]. 航空工业出版社,1992:1.
- [2] 李士玲. 光学材料光波导的制备和特性的研究[D]. 济南:山东大学博士学位论文. 2005:44-P45.
- [3] 亓利剑. 铍扩散处理橙色蓝宝石[C]. 国家注册珠宝质检师继续教育培训资料. 2005:5.
- [4] 张蓓莉等. 系统宝石学[M]. 北京:地质出版社. 1997:151.
- [5] 程佑法. 山东蓝宝石的杂质元素对颜色的影响[D]. 济南:山东大学硕士学位论文. 2006.